

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : 11-310769****(43)Date of publication of application : 09.11.1999****(51)Int.Cl.****C09J179/08
B32B 15/08
B32B 27/34
C09J 7/02
C09J201/00
H05K 3/38****(21)Application number : 10-118539****(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD****(22)Date of filing : 28.04.1998****(72)Inventor : TAJIMA SHOICHI
FURUYA HIROYUKI
HOSOKAWA YOICHI
KATAOKA KOSUKE
HASE NAOKI****(54) ADHESIVE FOR HEAT-RESISTANT BONDING SHEET, HEAT-RESISTANT BONDING SHEET, AND PRODUCTION OF HEAT-RESISTANT FLEXIBLE COPPER-CLAD LAMINATE PREPARED BY USING THEM****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an adhesive for heat-resistant bonding sheets excellent in heat resistance, adhesive properties, dimensional stability, and low dielectric properties, esp. in processibility, while retaining sufficient mechanical strengths, a heat-resistant bonding sheet, and a process for producing a flexible copper-clad laminate by using them.

SOLUTION: An adhesive for a heat-resistant bonding sheet having an intrinsic viscosity (η) of 0.05-5.0 is prepd., applied to at least one side of a heat-resistant base film to form an adhesive layer, and thermally dried to give a heat-resistant bonding sheet. In particular, this adhesive for a heat-resistant bonding sheet comprises a precursor of a thermally fusible polyimide copolymer. The heat-resistant bonding sheet can be used esp. for producing a flexible copper-clad laminate, and in the production, a vacuum pressing method under heating is adopted.

(51) IntCl. ⁹	識別記号	F I	
C 0 9 J 179/08		C 0 9 J 179/08	Z
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	J
27/34		27/34	
C 0 9 J 7/02		C 0 9 J 7/02	Z
201/00		201/00	
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 17 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平10-118539	(71) 出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22) 出願日	平成10年(1998)4月28日	(72) 発明者	田嶋 正一 滋賀県大津市比叡辻2-1-1
		(72) 発明者	古谷 浩行 滋賀県大津市比叡辻2-1-1
		(72) 発明者	細川 洋一 滋賀県大津市比叡辻2-1-1
		(72) 発明者	片岡 孝介 滋賀県大津市比叡辻2-1-1
		(72) 発明者	長谷 直樹 滋賀県大津市比叡辻2-1-1
		(74) 代理人	弁理士 楠本 高義

(54) 【発明の名称】 耐熱性ボンディングシート用接着剤、耐熱性ボンディングシート、およびそれらを用いた耐熱性フレキシブル銅張積層板の製造方法

(57) 【要約】
【課題】 充分な機械的強度を有しつつ、耐熱性、接着性、寸法安定性、低誘電特性に優れ、特に加工性に優れた耐熱性ボンディングシート用接着剤、耐熱性ボンディングシート、およびそれらを用いたフレキシブル銅張積層板の製造方法の提供を目的とする。
【解決手段】 固有粘度 (η) が、0.05～5.0の範囲である耐熱性ボンディングシート用接着剤を調製し、耐熱性ベースフィルムの片面又は両面に接着剤層として塗布して加熱乾燥することで、耐熱性ボンディングシートを得る。特に、この耐熱性ボンディングシート用接着剤は、熱融着性のポリイミド共重合体の前駆体からなる。本発明の耐熱性ボンディングシートは、特にフレキシブル銅張積層板の製造に用いることができる。このとき、真空加熱圧着法が用いられる。

【特許請求の範囲】

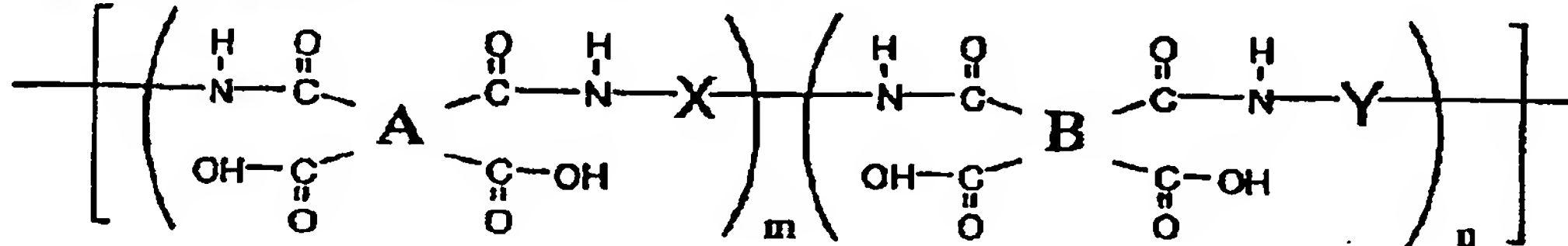
【請求項1】 ボンディングシートの接着層を形成する耐熱性接着剤において、固有粘度 (η) が0.05～5.0の範囲であることを特徴とする耐熱性ボンディングシート用接着剤。

【請求項2】 数平均分子量 (M_n) が60,000～*

*150,000、重量平均分子量 (M_w) が80,000～200,000、分子量分布 (M_n/M_w) が1.4～2.5であることを特徴とする請求項1に記載の耐熱性ボンディングシート用接着剤。

【請求項3】 一般式(1)

【化1】



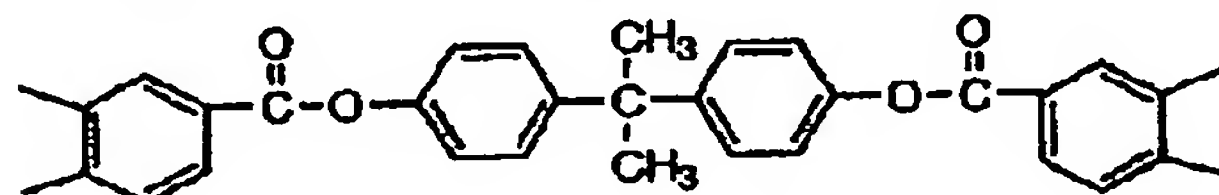
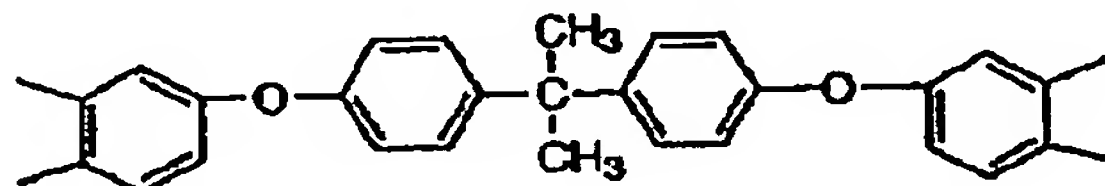
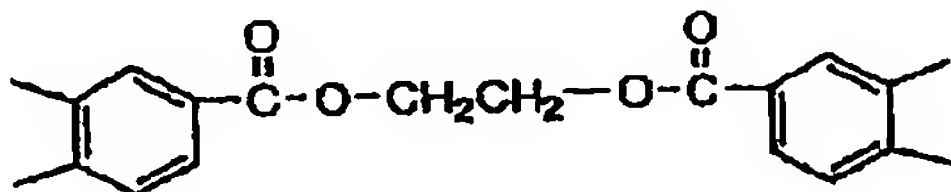
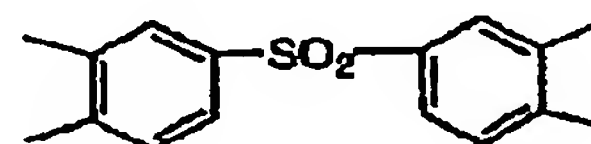
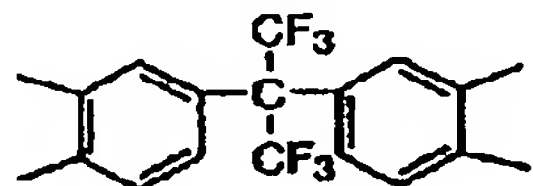
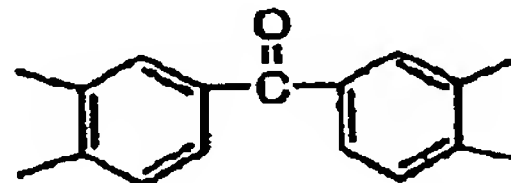
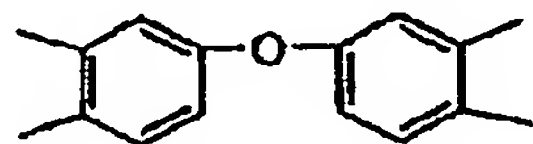
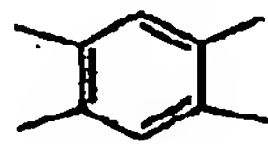
(式中、mおよびnは、各反復単位モル分率に等しく、mは0.00～0.95、nは1.00～0.05であり、mとnとの和は1.00であり、AおよびBは4価の有機基、XおよびYは2価の有機基を示す)で表される、熱融着性を有するポリアミド酸溶液であることを特徴とする請求項1または2に記載の耐熱性ボンディングシート用接着剤。

※【請求項4】 前記ポリアミド酸溶液をポリイミドに変換した後のガラス転移温度が350℃以下である、請求項3に記載の耐熱性ボンディングシート用接着剤。

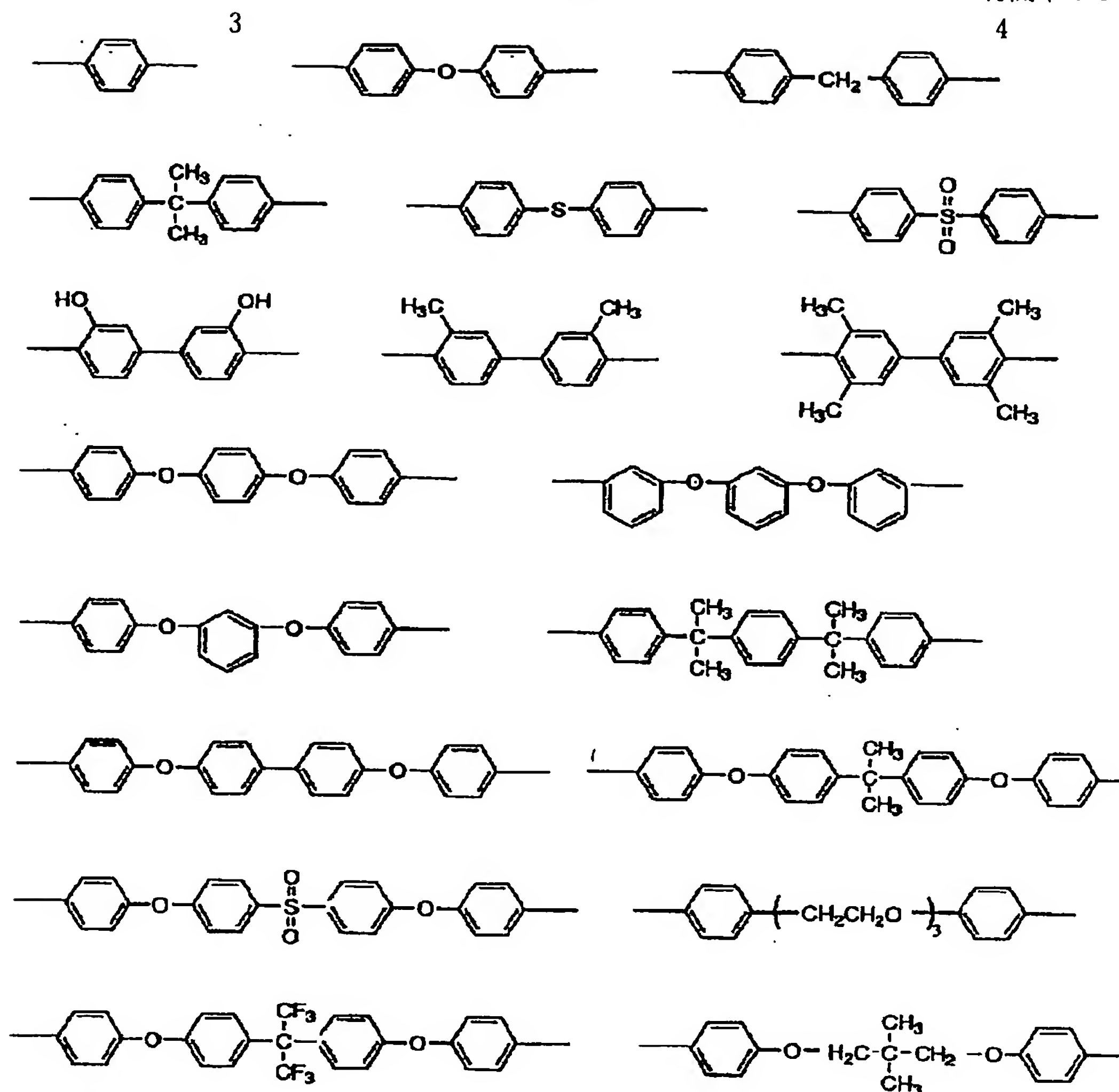
【請求項5】 前記一般式(1)中のAおよびBが、それぞれ

【化2】

※



に示す4価の有機基の群から選択される少なくとも1種 40 【化3】
であり、XおよびYが、それぞれ、

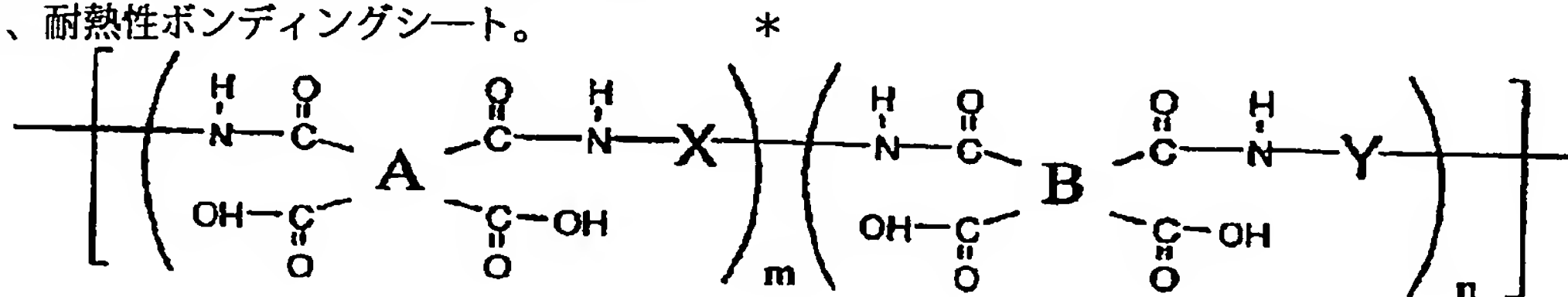


に示す 2 価の有機基の群から選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 3 または 4 のいずれかに記載する耐熱性ボンディングシート用接着剤。

【請求項6】 耐熱性ベースフィルムの片面あるいは両面に耐熱性接着層を積層してなる耐熱性ボンディングシートであって、該耐熱性接着層が、固有粘度（ η ）が0.05～5.0の範囲である耐熱性ボンディングシート用接着剤あるいは該接着剤の反応硬化物からなることを特徴とする、耐熱性ボンディングシート。

*【請求項7】 前記耐熱性接着層が、数平均分子量（ M_n ）が60,000～150,000、重量平均分子量（ M_w ）が、80,000～200,000、分子量分布（ M_n/M_w ）が、1.4～2.5の接着剤あるいは該接着剤の反応硬化物からなることを特徴とする、請求項6に記載の耐熱性ボンディングシート。

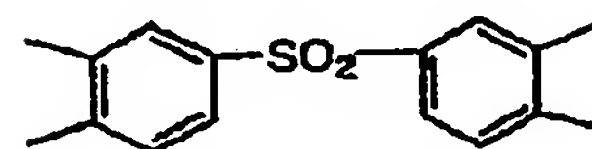
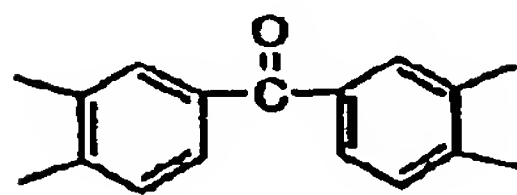
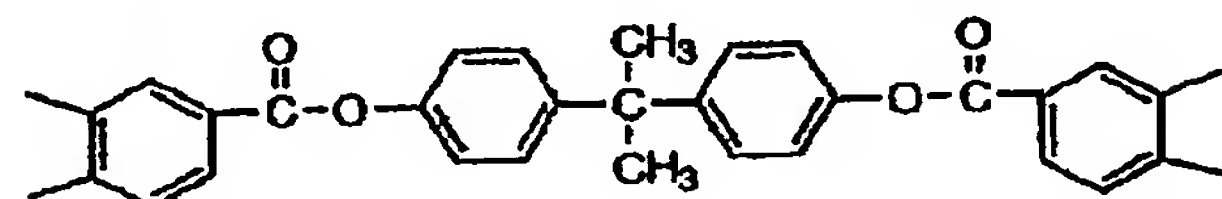
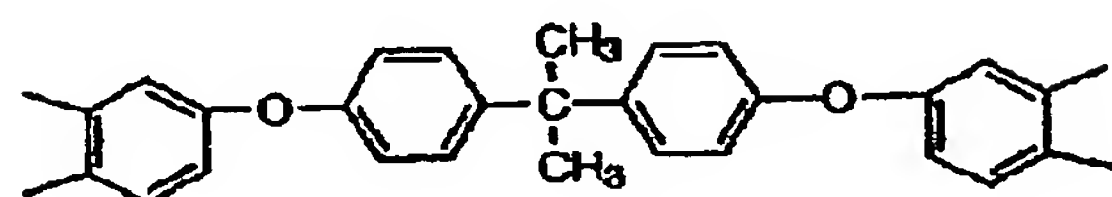
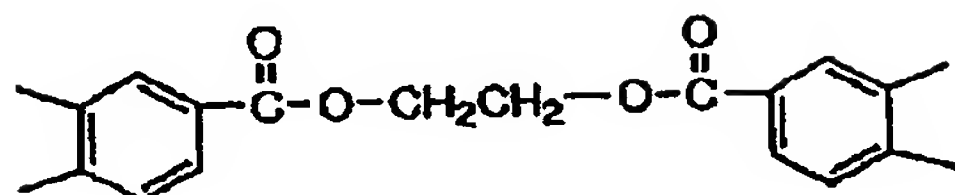
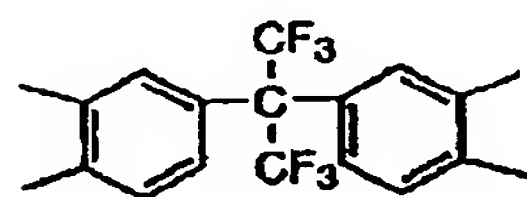
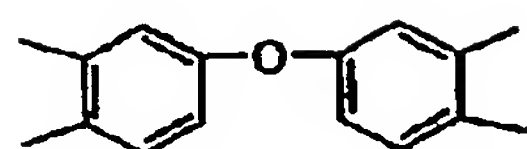
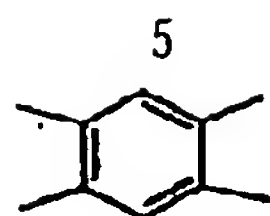
【請求項 8】 前記耐熱性接着層が、一般式（1）
【化 4】



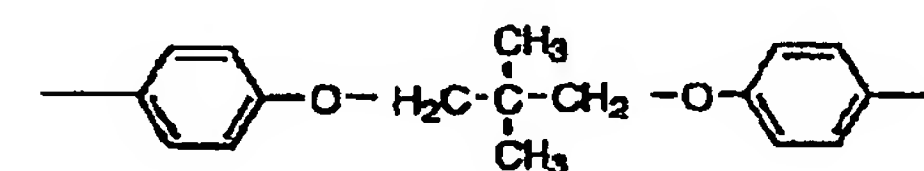
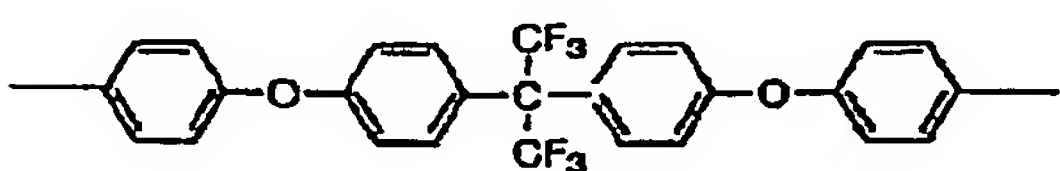
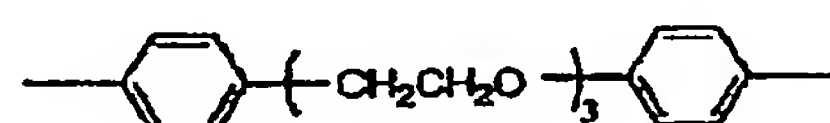
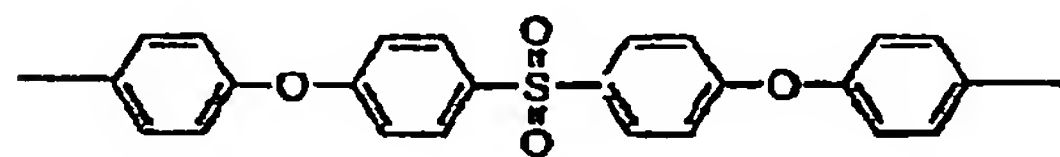
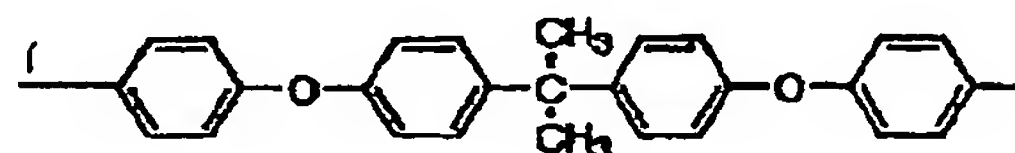
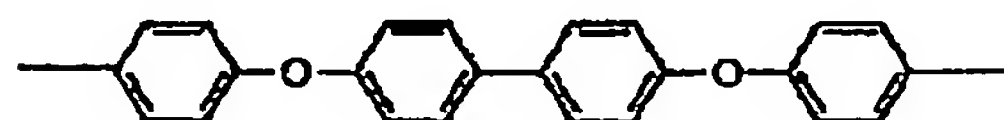
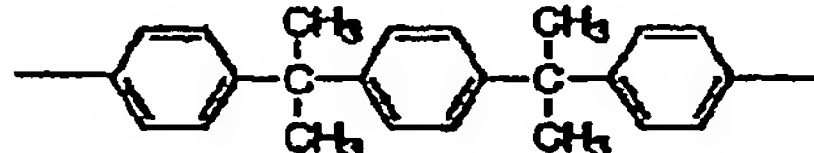
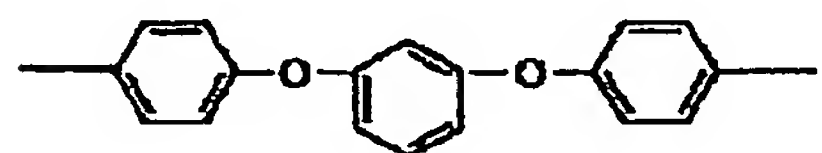
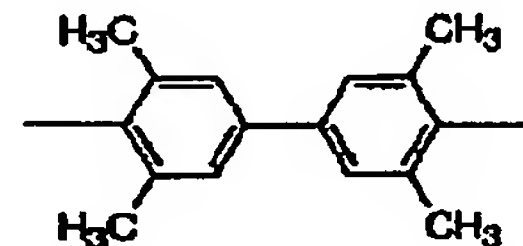
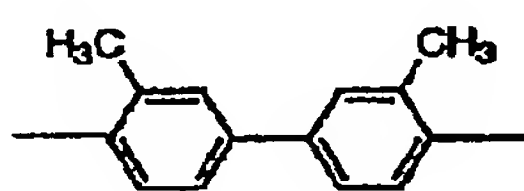
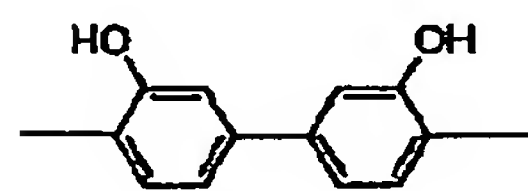
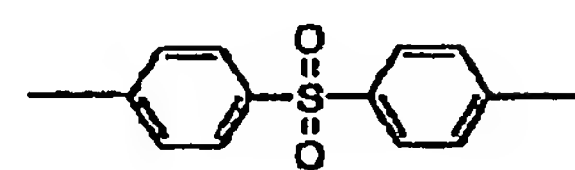
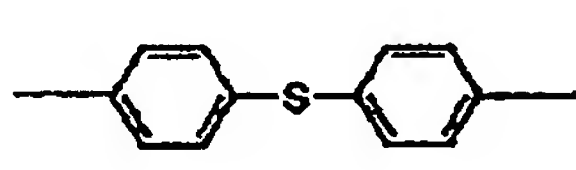
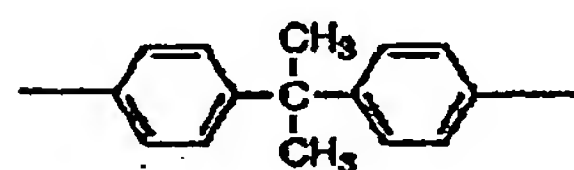
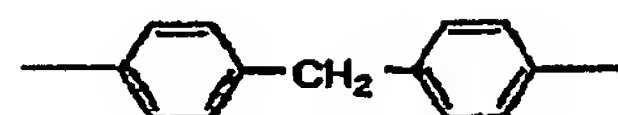
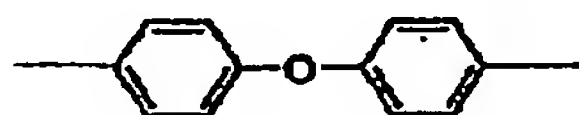
(式中、 m および n は、各反復単位モル分率に等しく、 m は0.00~0.95、 n は1.00~0.05であり、 m と n との和は1.00であり、 A および B は4価の有機基、 X および Y は2価の有機基を示す)で表される、熱融着性を有するポリアミド酸溶液あるいはそれを前駆体とするポリイミドであることを特徴とする請求項6または7に記載の耐熱性ボンディングシート。

【請求項 9】 前記ポリアミド酸溶液あるいはそれを前駆体とするポリイミドのガラス転移温度が 350℃以下である、請求項 8 に記載の耐熱性ボンディングシート。

【請求項 10】 前記一般式(1)中のAおよびBが、
それぞれ
【化5】



に示す 4 価の有機基の群から選択される少なくとも 1 種 * 【化 6】
であり、X および Y が、それぞれ



に示す 2 価の有機基の群から選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載する耐熱性ボンディングシート。

【請求項 1 1】 請求項 6 から 1 0 までのいずれかに記載のボンディングシートの接着面に、銅箔を重ね、真空加熱圧着することを特徴とする、耐熱性フレキシブル銅張積層板の製造方法。

【0 0 0 0】

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】本発明は、ベースフィルムの片面または両面に接着剤層を設けて 2 層または 3 層構造を有する耐熱性ボンディングシートの製造に用いられる接着剤およびそれを含む耐熱性ボンディングシート、それを用いた耐熱性フレキシブル銅張積層板の製造方法に関し、さらに詳しくは、耐熱性、接着性に優れ、さらに熱可塑性の性質を有する耐熱性ボンディングシート用接着剤、それを含むボンディングシート、およびそれを用いた耐熱性フレキシブル銅張積層板の製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】近年、電子機器の高性能化、高機能化、小型化が急速に進んでおり、電子機器に用いられる電子部品の小型化、軽量化の要請が高まっている。これに伴い、電子部品の素材についても、耐熱性、機械的強度、電気特性等の諸物性が求められ、半導体素子パッケージ方法やそれらを実装する配線板にも、より高密度、高機能、かつ高性能なものが求められるようになってきた。特に、半導体パッケージ、C O L (チップオンリード) 及び L O C (リードオンチップ) パッケージや M C M (マルチチップモジュール) 等の高密度実装材料、多層 F P C (フレキシブルプリント回路) 等のプリント配線板材料、さらには航空宇宙材料として好適に用いることのできる良好な接着特性を示す接着剤が求められている。

【0 0 0 3】一般に電子部品や電子材料に用いられる接着剤としては、低温での処理が容易であることから、エポキシ系樹脂やアクリル系樹脂が用いられている。これらの接着剤は半導体素子を製造するときにリードフレームと素子とを接着する用途にも用いられている。

【0 0 0 4】しかし、これらの接着剤は、低温での処理は容易ではあるが、耐熱性に劣るという問題を有しており、高温時の接着強度や信頼性が低い。さらにこれらの接着剤を用いた接着には、高温での長時間のキュアを必要とするため、電気・電子機器の故障を誘発し、電気・電子材料には不向きであった。そのため、特に半導体素子を製造するときのような高密度実装材料用途には、高い耐熱性などの優れた特性を有する接着剤が望まれている。

【0 0 0 5】一方、このような要望に応える接着剤として、高い耐熱性、機械的特性を有しており、しかも低誘

電特性に優れたポリイミドは、有望である。ポリイミドは、固体または溶液の状態であるポリアミド酸を加熱重縮合して得られる。しかし、一般にポリイミドは閉環状態ではほとんど不溶、不融で流動性を示さなくなるため、有機合成高分子の絶縁材料として、F P C や T A B (テープボンディング) 用ベースフィルム等には利用されているが、接着剤としての利用はほとんどなかった。

【0 0 0 6】最近ポリイミド系で、接着剤として使用されている例が提案されている。例えば、特開平 2 1 3 8 7 8 9 号では、3, 3', 4, 4' ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとから得られる芳香族ポリイミドとポリマレイミドとを混合した樹脂組成物から得られる接着フィルムを用い、ポリイミドフィルム等の基材と銅箔とを接着させる F P C の製造方法が提案されている。また、特開平 5 1 7 9 2 2 4 号や特開平 5 1 1 2 7 6 8 号では、種々の加熱加圧圧着法で接着できる熱可塑性ポリイミド接着剤について提案されている。

【0 0 0 7】しかし、これらのポリイミド系の接着剤は、ポリイミドの熔融流動性を改善して接着剤としての利用を可能としているが、接着に高温・長時間を要し、加工性に問題があった。また吸湿しやすく吸湿後の電気特性が悪くなるという問題点があった。

【0 0 0 8】

【発明が解決しようとする問題点】そこで、本発明者らは、上記問題を解決し、十分な機械的強度を有しつつ、耐熱性、接着性、寸法安定性、低吸水性、低誘電特性に優れた等の諸特性を有し、特に加工性に優れた耐熱性ボンディングシート用の接着剤および耐熱性ボンディングシートを提供することを目的とし、鋭意研究を行った結果、本発明を完成するに至った。

【0 0 0 9】さらに、本発明者らは、このような耐熱性ボンディングシートを用いた耐熱性フレキシブル銅張積層板を製造するにあたり、従来の加熱圧着による方法では接着剤層の泡抜け性が悪く、耐熱性、耐ハンダ性、吸湿性、および電気特性などの諸性質に影響が出て、電子材料の劣化および材料の破壊が進むことを見いだした。そして、新規な接着剤の優れた性質を最大限に活かし、優れた耐熱性フレキシブル銅張積層板を製造する方法を提供することを別の目的とし、鋭意検討を行った結果、本発明を完成するに至った。

【0 0 1 0】

【課題を解決するための手段】

【0 0 1 1】本発明の耐熱性ボンディングシート用接着剤の要旨とするところは、固有粘度 (η) が 0. 0 5 ~ 5. 0 の範囲であることにある。

【0 0 1 2】さらに、上記本発明の耐熱性ボンディングシート用接着剤の要旨とするところは、数平均分子量 (M_n) が 6 0, 0 0 0 ~ 1 5 0, 0 0 0、重量平均分子量 (M_w) が、8 0, 0 0 0 ~ 2 0 0, 0 0 0、分子

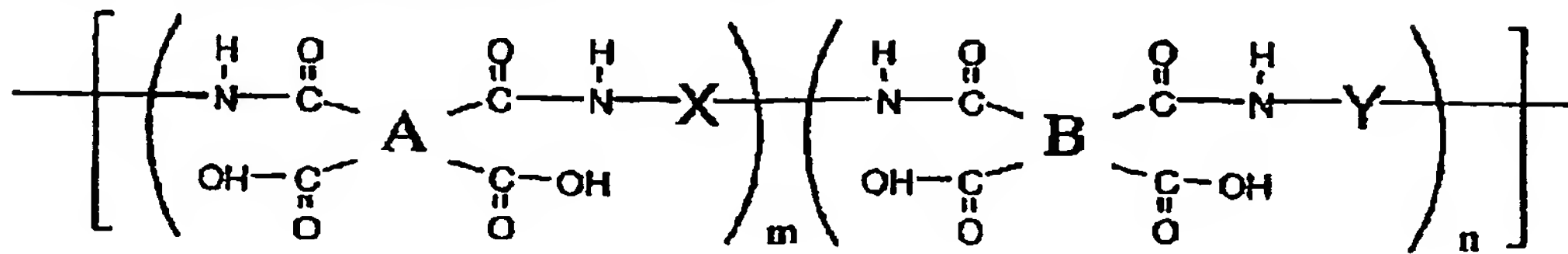
量分布 (Mn/Mw) が、1.4~2.5であることにある。

【0013】さらに、上記本発明の耐熱性ボンディング*

*シート用接着剤の要旨とするところは、一般式(1)

【0014】

【化7】



【0015】(式中、mおよびnは、各反復単位モル分率に等しく、mは0.00~0.95、nは、1.00~0.05であり、mとnとの和は1.00であり、AおよびBは4価の有機基、XおよびYは2価の有機基を示す)で表される、熱融着性を有するポリアミド酸溶液であることにある。

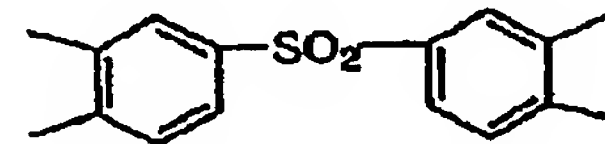
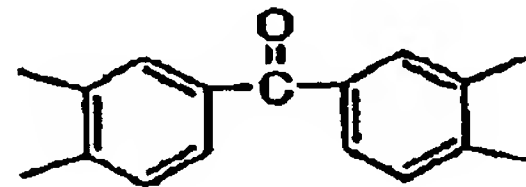
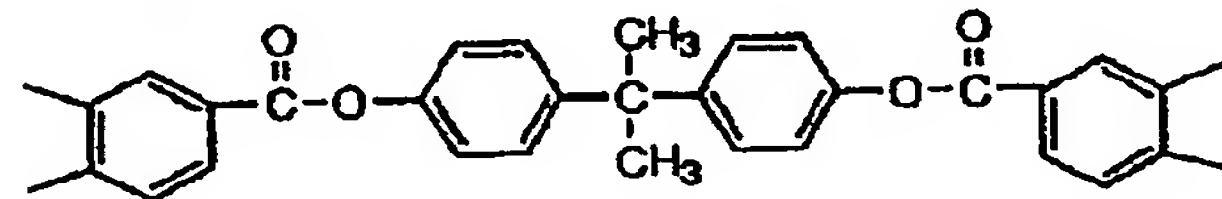
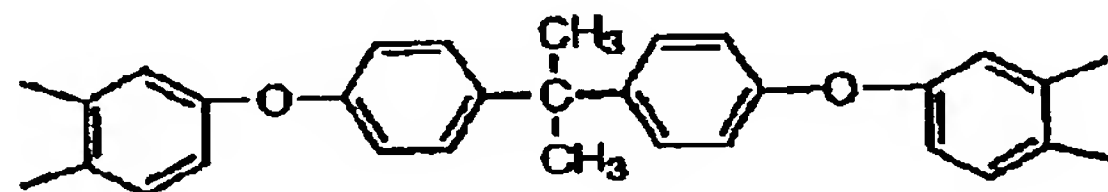
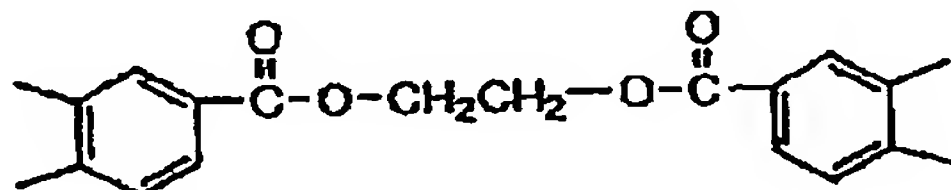
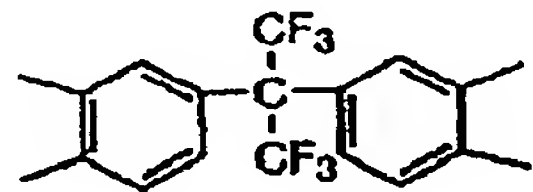
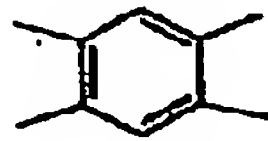
【0016】さらに、上記耐熱性ボンディングシート用接着剤の要旨とするところは、上記ポリアミド酸溶液を*

10※ポリイミドに変換した後のガラス転移温度が350℃以下であることにある。

【0017】さらに、上記耐熱性ボンディングシート用接着剤の要旨とするところは、前記一般式(1)中のAおよびBが、それぞれ

【0018】

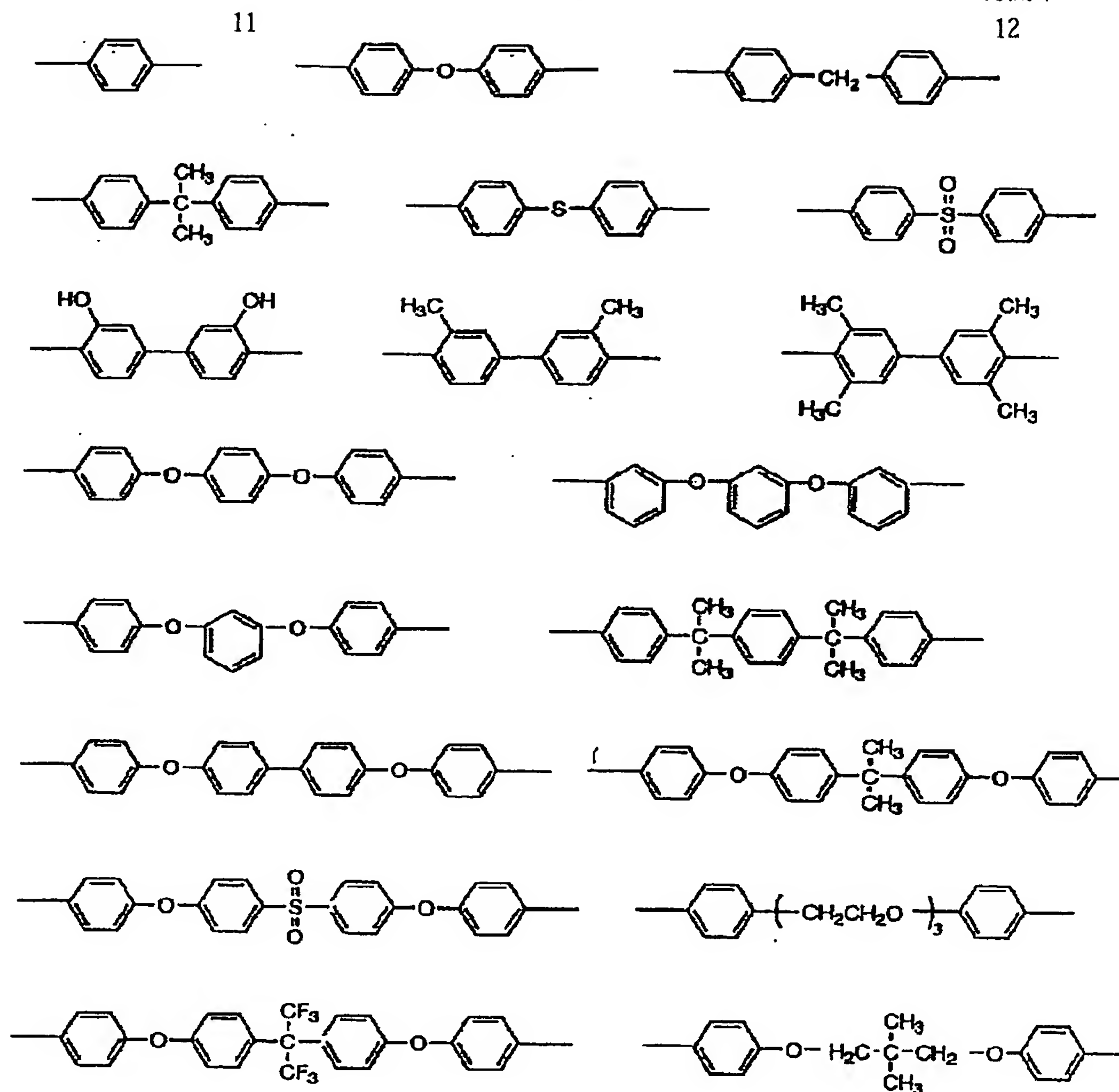
【化8】



【0019】に示す4価の有機基の群から選択される少なくとも1種であり、XおよびYが、それぞれ、

【0020】

【化9】



【0021】に示す2価の有機基の群から選択される少なくとも1種であることにある。

【００２２】本発明の耐熱性ボンディングシートの要旨とするところは、耐熱性ベースフィルムの片面あるいは両面に耐熱性接着層を積層してなり、該耐熱性接着層が、固有粘度（ η ）が０．０５～５．０の範囲である耐熱性ボンディングシート用接着剤あるいは該接着剤の反応硬化物からなることにある。

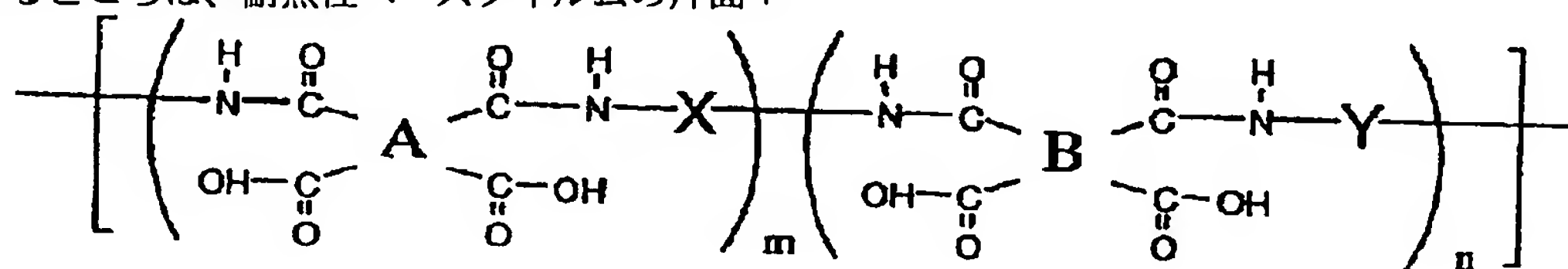
【0023】さらに、本発明の耐熱性ボンディングシート
の要旨とするところは、耐熱性ベースフィルムの片面*

30 *あるいは両面に上記耐熱性接着層を積層してなり、その耐熱性接着層が、数平均分子量 (M_n) が 60,000 ~ 150,000、重量平均分子量 (M_w) が、80,000 ~ 200,000、分子量分布 (M_n/M_w) が、1.4 ~ 2.5 の接着剤あるいは該接着剤の反応硬化物からなることにある。

【0024】上記耐熱性接着層が、一般式（1）

【0025】

【化 10】



【0026】（式中、mおよびnは、各反復単位モル分率に等しく、mは0.00～0.95、nは、1.00～0.05であり、mとnとの和は1.00であり、AおよびBは4価の有機基、XおよびYは2価の有機基を示す）で表される、熱融着性を有するポリアミド酸溶液あるいはそれを前駆体とするポリイミドであることにあ

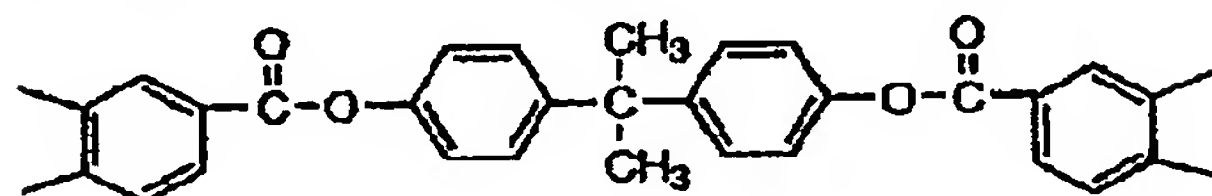
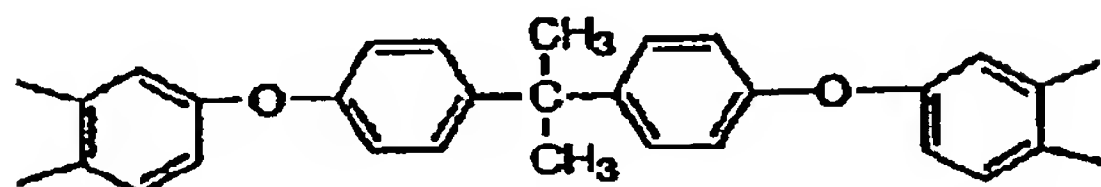
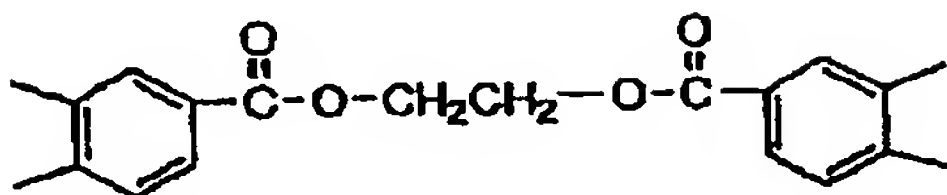
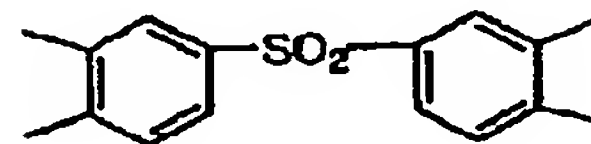
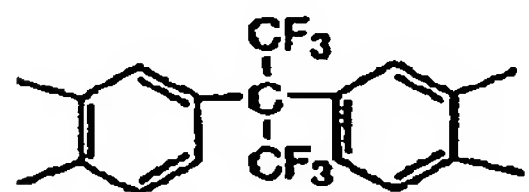
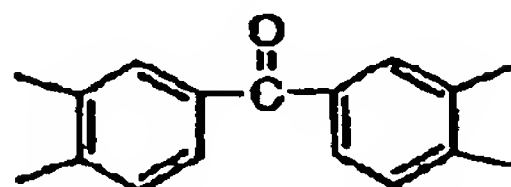
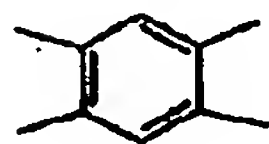
る。

【0027】さらに本発明の耐熱性ボンディングシートの要旨とするところは、上記ポリアミド酸溶液あるいはそれを前駆体とするポリイミドのガラス転移温度が350℃以下であることにある。

【0028】さらに本発明の耐熱性ボンディングシート

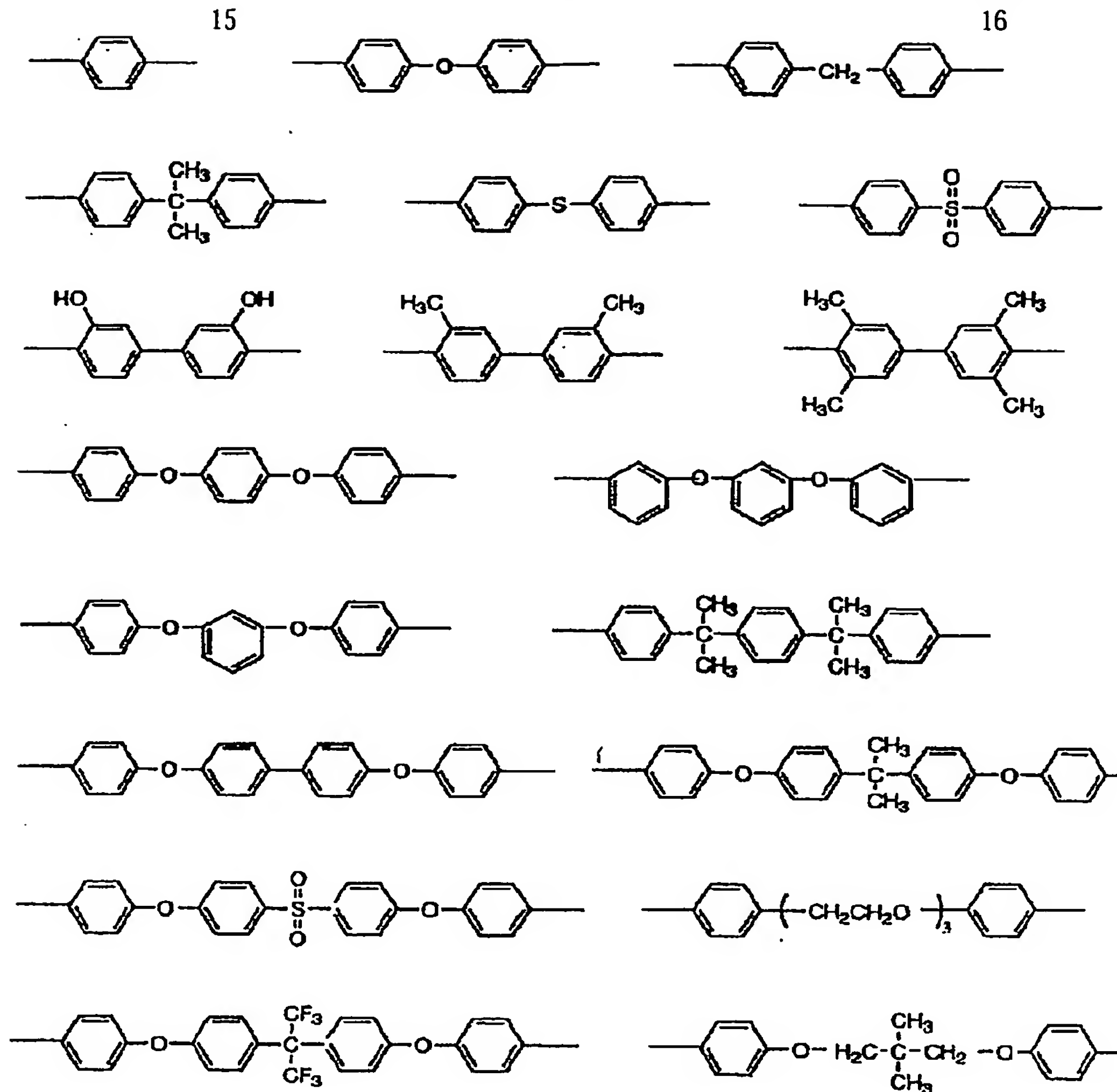
の要旨とするところは、上記一般式(1)中のAおよびBが、それぞれ

* 【0029】
* 【化11】



【0030】に示す4価の有機基の群から選択される少なくとも1種であり、XおよびYが、それぞれ

【0031】
【化12】



【0032】に示す2価の有機基の群から選択される少なくとも1種であることにある。

【0033】本発明の耐熱性フレキシブル銅張積層板の製造方法の要旨とするところは、上記のいずれかに記載のボンディングシートの接着面に、銅箔を重ね、真空加熱圧着することにある。

【0034】

【発明の実施の形態】本発明の用語「耐熱性ボンディングシート」とは、約200°C以上、1000時間の環境条件において、機械的強度や低誘電特性などの諸性質がほとんど低下しないボンディングシートをいう。ここで、「ボンディングシート」とは、主に、電子機器、特に半導体パッケージ、COL、LOC、MCM、FP C、航空宇宙機器部品の結合に好適に用いられ得る、ベースフィルムと接着剤層とを有する多層シートをいう。

【0035】本発明の用語「熱融着性」とは、接着剤のガラス転移温度あるいは融点以上の温度範囲で接着剤を軟化させて銅などの金属と接着し得る性質をいう。

【0036】接着剤の「固有粘度」は、ウペローデ粘度計（株式会社相互理化学ガラス製作所製）を用いて、25°C±0.1°Cの恒温曹中で接着剤試料の濃度を零に外挿させて求める。

【0037】接着剤の数平均分子量、重量平均分子量、および分子量分布は、接着剤試料のジメチルホルムアミドの希釈溶液をゲル浸透クロマトグラフィーを用いて決定する。実際の装置は、ウオーターズ（ミリポアコーポレーション）製の圧力ポンプ501型、ヒーター付きクロマトグラフカラムおよびデータモジュールM741型に接続した示差屈折率計R401から構成した。さらに

40 クロマトグラフカラムは昭和電工（株）製KD-806M型を2つ直列に接続した。このシステムは、次のような分子量の範囲を有するポリエチレングリコール標準物質を用いて検定したものである。

【0038】

【表 1】

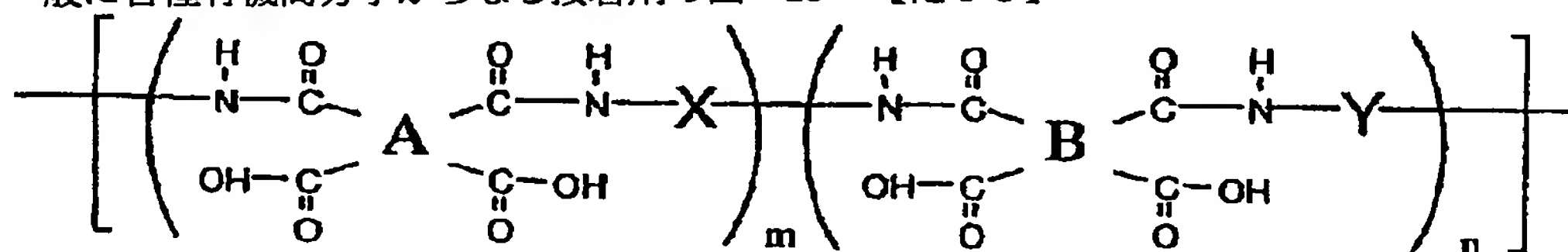
17

18

標準物質 (ポリエチレングリコール)	分子量
1	920,000
2	250,000
3	95,000
4	24,000
5	2,000

【0039】ガラス転移温度は、セイコー電子工業（株）製粘弾性測定装置DMS2000を用いて、昇温速度を5℃/分で測定した。貯蔵弾性率の加熱曲線の第一変曲点の周囲の正接線の交点における温度をガラス転移温度と定義する。

【0040】一般に各種有機高分子からなる接着剤の固*20



【0042】固有粘度の調整法をポリアミド酸の重合体を例に説明する。すなわち、重合の最終段階は、ややジアミン過剰の状態から酸無水物を徐々に添加して、あるいはやや酸過剰の状態からジアミンを徐々に添加して最終的な重合体を得ることであるが、この時に添加する酸無水物の量、あるいはジアミンの量によって、重合体の固有粘度が決定される。最後に添加する酸無水物あるいはジアミンの量を、少なくすることで、固有粘度の低い重合体が得られる。逆に固有粘度の高い重合体は、最後に添加する酸無水物あるいはジアミンの量を多くして、過剰になるように調整すると得られる。

【0043】ガラス転移温度が350℃以下のポリイミドは、高い耐熱性、機械的特性、低誘電特性などに優れ、さらに一般のポリイミドの性質である不溶、不融性をもつことがなく、加工性に優れている。

【0044】本発明の耐熱性ボンディングシート用接着剤は、特に限定されないが、好ましい例は、ポリアミド酸共重合体溶液であり得る。ポリアミド酸共重合体溶液は、当業者に公知のいずれの方法によっても調製する。

【0045】本発明に好適なポリアミド酸共重合体を調製するための原料モノマーは、例えば、一般式(3)

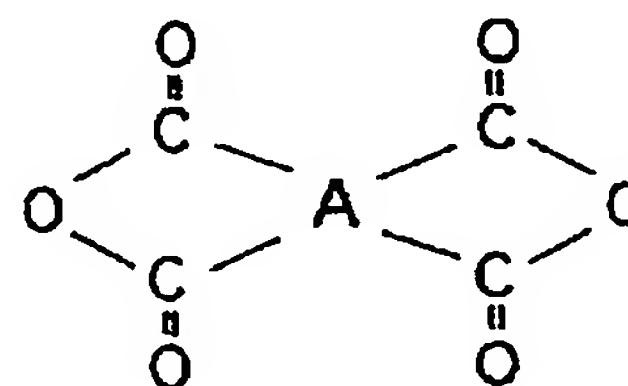
【0046】

【化14】

*有粘度を0.05から5.0の範囲内にするためには、合成の段階で材料のモノマーの量を調節して、重合度を調整して行う。接着材料としては、例えば下記構造単位を含むポリアミド重合体材料を使用する。

【0041】

【化13】

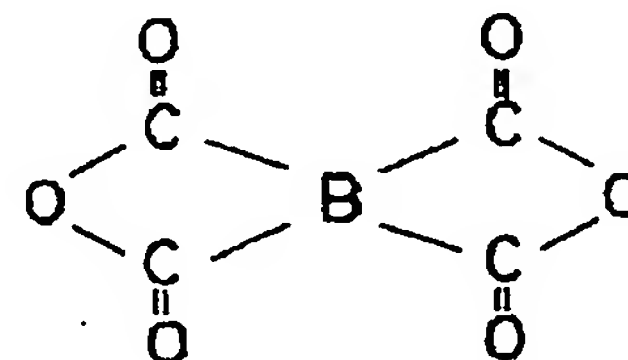


【0047】(式中、Aは4価の有機基を示す。)で表される一種の酸二無水物

一般式(4)

【0048】

【化15】



【0049】(式中、Bは4価の有機基を示す。)で表される一種の酸二無水物、一般式(5)

【0050】

【化16】



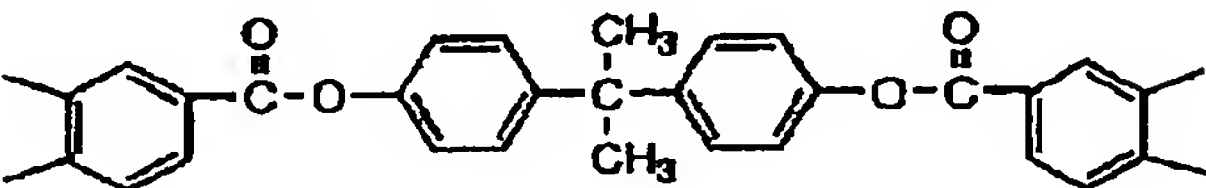
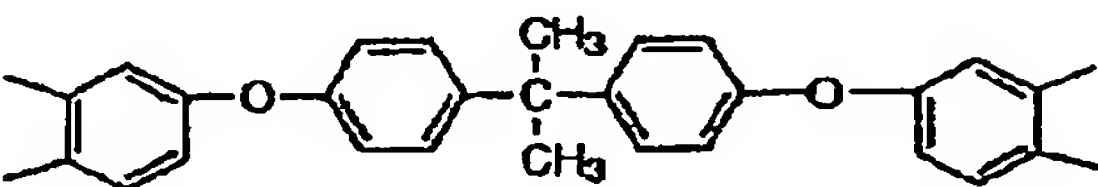
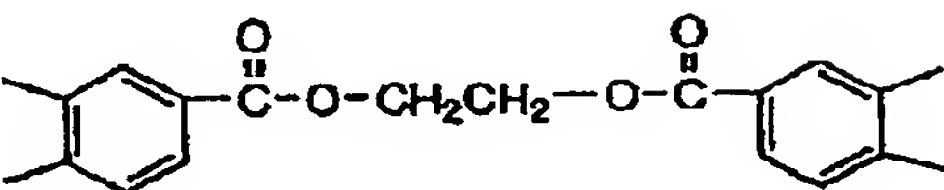
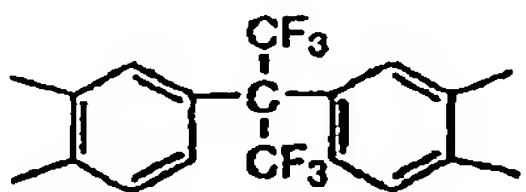
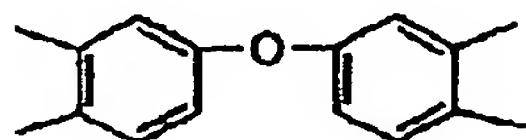
【0051】(式中、Xは2価の有機基を示す)で表されるジアミン、および一般式(6)

【0052】

【化17】



【0053】（式中、Yは2価の有機基を示す）で表されるジアミンであり得る。



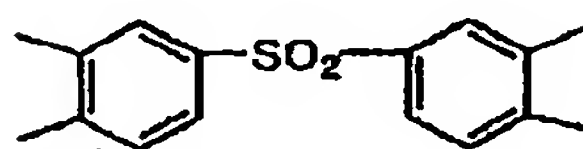
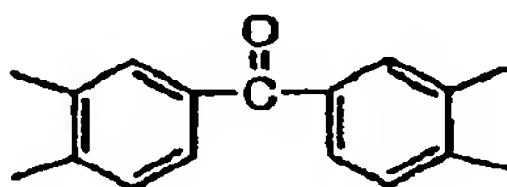
【0056】からなる群より選択される少なくとも1種であり得る。そして、XおよびYは、それぞれ、

*

* 【0054】このとき、AおよびB、XおよびYは、特に限定されない。しかし、好ましくは、AおよびBは、それぞれ

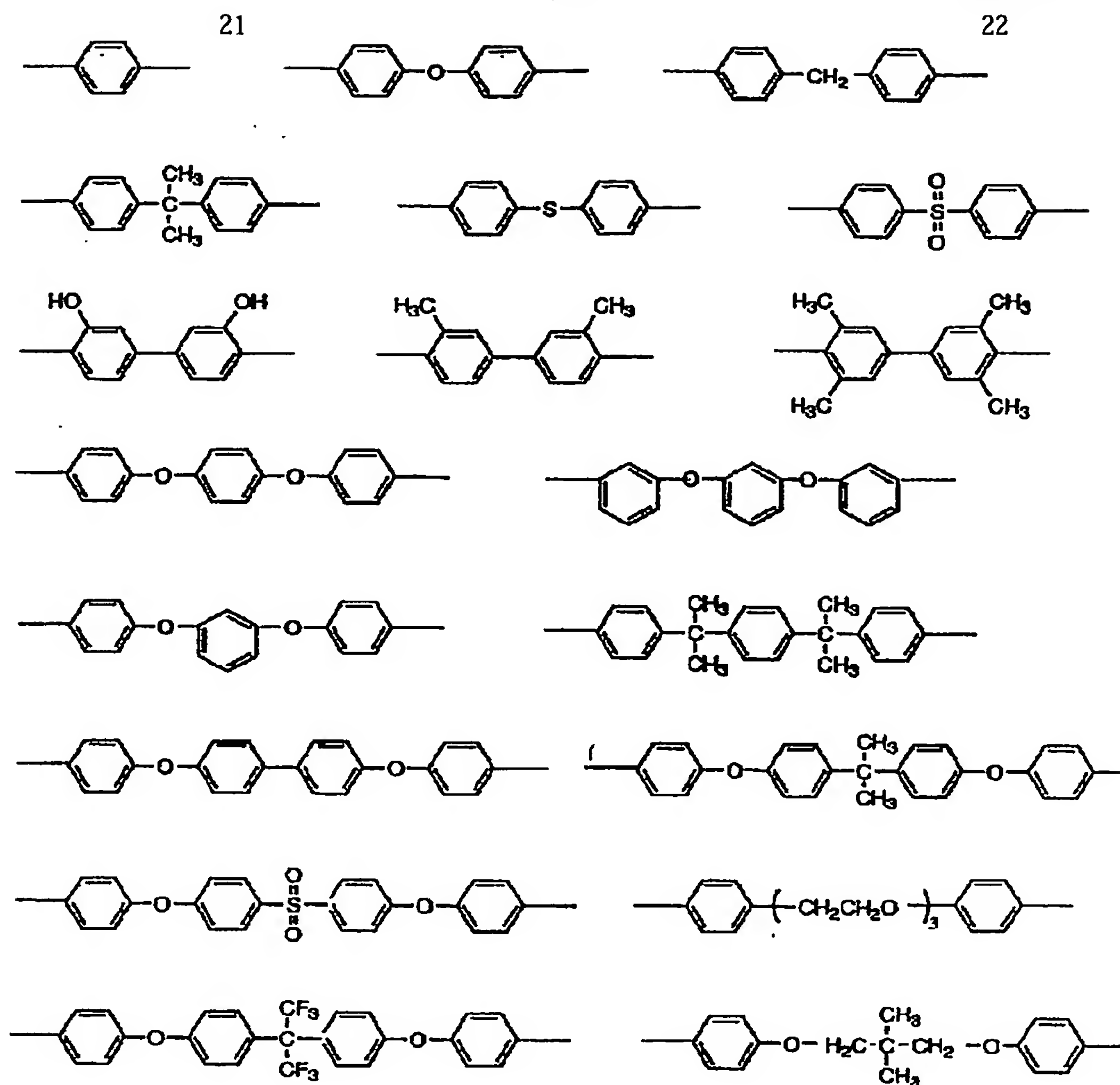
【0055】

【化18】



【0057】

【化19】



【0058】からなる群より選択される少なくとも1種であり得る。

【0059】このとき、 $A=B$ かつ $X=Y$ 、 $A=B$ かつ $X \neq Y$ 、 $A \neq B$ かつ $X=Y$ 、または $A \neq B$ かつ $X \neq Y$ のいずれの場合もあり得る。

【0060】特に好ましいジアミンと酸無水物の組み合わせによる共重合体は、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンベンゾジエート-3, 3', 4, 4'-тетраカルボン酸二無水物(以下、ESDAという)と、ビス(2-(4-アミノフェノキシ)エトキシ)エタン(以下、DA3EGという)とから得られる共重合体、および3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンтетраカルボン酸二無水物(BTDAという)と3, 3', 4, 4'-エチレングリコールベンゾエートтетраカルボン酸二無水物(以下、TMEGという)とDA3EGとBAPPとから得られる共重合体、およびESDAとBTDAとDA3EGとから得られる共重合体などである。

【0061】ポリアミド酸共重合体は、酸二無水物とジアミンとを有機溶媒中で反応させることにより得られる。この時、本発明においては、まず、アルゴン、窒素などの不活性ガス雰囲気中において、酸二無水物を有機

溶媒中に溶解、又は拡散させる。この溶液に、1種あるいはそれ以上のジアミンを、固体の状態または有機溶媒溶液に溶解した状態で添加する。さらに、最初に加えた酸二無水物と同一あるいは別の種類の一種の酸二無水物の混合物を固体の状態または有機溶媒溶液の状態で添加し、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸溶液を得る。

【0062】この他にも、ポリアミド酸の共重合体溶液の調製方法は、種々当業者に知られている。上記添加手順とは逆に、まずジアミンの有機溶媒溶液を調製し、この溶液中に固体状の酸二無水物または酸二無水物の有機溶媒溶液を添加してもよい。このときの反応温度は -10°C ～ 0°C が好ましい。反応時間は30分間～3時間である。かかる反応により熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸溶液の接着剤が調製される。

【0063】ポリアミド酸の合成反応に使用される有機溶媒としては、例えばジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒、N，Nジメチルホルムアミド、N，Nジエチルホルムアミド等のホルムアミド系溶媒、N，Nジメチルアセトアミド、N，Nジエチルアセトアミド等のアセトアミド系溶媒を挙げることができる。これらを1種類のみで用いることも、2種

あるいは3種以上からなる混合溶媒にして用いることもできる。また、これらの極性溶媒とポリアミド酸の非溶媒とからなる混合溶媒も用いることもできる。ポリアミド酸の非溶媒としては、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ベンゼン、メチルセロソルブ等を挙げることができる。

【0064】本発明においては、ポリアミド酸共重合体及びポリイミド共重合体の固有粘度(η)は0.05～5.0の範囲である。分子量は特に限定されるものではないが、耐熱性接着剤としての強度を維持するためには、数平均分子量が6万以上、好ましくは6万以上15万以下、より好ましくは、8万以上12万以下である。重量平均分子量は、8万以上20万以下で、好ましくは、10万以上19万以下である。

【0065】固有粘度が0.05より低い場合は、一般に平均分子量も低くなり、分子鎖の凝集力が弱く、凝集破壊が起こりやすい。これによって、例えばボンディングシートを銅張積層板にしたとき、接着剤と銅箔との界面の接着力が、接着剤層中の分子鎖の凝集力よりも強くなることから、ピール強度を測定したとき、強度の値は低く、引き剥がし面である接着剤層中で分子鎖の凝集破壊が起こる。一方、固有粘度が5.0より大きいと、一般に平均分子量も高くなり、分子鎖の凝集力が強くなり、凝集破壊が非常に起こりにくくなる。これによって、例えば同じくボンディングシートを銅張積層板にしたとき、接着剤と銅箔との界面の接着力が、接着剤層の分子鎖の凝集力よりも弱くなることから、ピール強度を測定したとき、強度の値は低く、接着剤と銅箔との界面で引き剥がされることになる。

【0066】得られたポリアミド酸溶液は、そのまま本発明に係る耐熱性ボンディングシート用接着剤として用いられ得る。好適な態様によれば、例えば、本発明のポリアミド酸溶液の接着剤をベースフィルムである非熱可塑性ポリイミドフィルムの片面または両面上に流延、または塗布した後、加熱乾燥し、本発明の耐熱性ボンディングシートができる。

【0067】ポリアミド酸溶液をベースフィルムに付与する方法は、特に限定されず、公知のいずれの方法でも用いられる。例えば、ポリアミド酸溶液は、ロータリーコーター、ナイフコーター、ドクターブレード、フローコーターを用いて、ベースフィルム上に、流延または塗布され得る。

【0068】ベースフィルムの片面に接着剤を塗布して2層構造としたボンディングシートを図1(a)に示し、ベースフィルムの両面に接着剤を塗布して3層構造としたボンディングシートを図1(b)に示す。このようなボンディングシートは、例えばその片側または両側に銅箔を重ねて、フレキシブル銅張積層板とされ得る。

【0069】ポリアミド酸溶液からポリイミドを得てフィルム状にした接着層を、ボンディングシート用のベ

スフィルムに重層して用いることも可能である。

【0070】ポリイミドフィルムは、前駆体のポリアミド酸溶液を熱的又は化学的に脱水閉環(イミド化)する方法により得られる。具体的には熱的に脱水閉環(イミド化)する方法では、ポリアミド酸の溶液を支持板やPET等の有機フィルム、ドラム、又はエンドレスベルト等の支持体上に流延又は塗布して膜状とし、有機溶媒を蒸発させ乾燥することにより自己支持体のフィルムを得る。有機溶媒の蒸発は150℃以下の温度で約5分間～90分間行うのが好ましい。次に、これを加熱乾燥してイミド化する。イミド化させる際の加熱温度は150℃～350℃の範囲が好ましいが、特に250℃～350℃が好ましい。加熱時間は厚みや最高温度によって異なるが、一般には最高温度に達してから10秒～10分の範囲が好ましい。

【0071】化学的に脱水閉環(イミド化)する方法では、上記ポリアミド酸溶液に化学量論以上の脱水剤と触媒の第3級アミンとを加え、熱的に脱水する場合と同様の方法で処理すると、熱的に脱水する場合よりも短時間で所望のポリイミドフィルムが得られる。

【0072】触媒として使用される第3級アミンとしては、ピリジン、 α ピコリン、 β ピコリン、 γ ピコリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、イソキノリンなどが好ましいが、これらの例には限定されない。

【0073】本発明に用いられるベースフィルムは、FPC等のベースフィルムとして使用可能なものであればいかなるフィルムを用いてもよい。特に耐熱性に優れた特性を有するポリイミドフィルムが好ましく用いられる。具体的には、ベースフィルムとして用いるポリイミドフィルムは、例えば、「アピカル(登録商標; 鐘淵化学工業株式会社製)のような接着性を有しないポリイミドフィルムであり得る。しかし、その他いかなる構造の高分子フィルムであってもよい。

【0074】このようにして得られるボンディングシートは、様々な用途に用いられ得る。ボンディングシートが用いられる代表的な例は、フレキシブル銅張積層板である。次に、このフレキシブル銅張積層板の製造方法を説明する。

【0075】すなわち、まず、ボンディングシートの片面または両面にある接着層上に銅箔を重ねる。この後、例えば真空成形プレス機により、雰囲気真空状態にする。その後、適度な温度にして、銅箔の上から、圧力をかける。この時の温度は、接着剤層のガラス転移温度によっても変わり得るが、通常150℃～350℃、好ましくは、200℃～300℃の範囲である。

【0076】次に、真空状態および圧力を開放しながら温度を下げて、本発明のフレキシブル銅張積層板を得る。

【0077】以下に、本発明に係る耐熱性ボンディングシート用接着剤および耐熱性ボンディングシートを、実

10

20

30

40

50

施例によってより具体的に説明するが、本発明はその趣旨を逸脱しない範囲で当業者の知識に基づき、種々なる改良、変更、修正を加えた状態で実施しうるものである。従って、本発明はこれらの実施例によって限定されない。

【0078】

【実施例】（実施例1）本発明の耐熱性ボンディングシート用接着剤を得た。まず、系全体を氷水で冷やし、窒素置換をした2000mlの三口のセパラブルフラスコに33.2gの3, 3', 4, 4' ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（以下、BTDAという。）、287gのジメチルホルムアミド（以下、DMFという。）を採り、スターラーを用いて攪拌することにより十分に溶解させた。続いて、43.1gの2, 2' ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン（以下、BAPPという。）を20gのDMFを用いて投入し反応させた。15分間の攪拌の後、76.0gの3, 3', 4, 4' -エチレングリコールジベンゾエートテトラカルボン酸二無水物（以下、TMEG）を150gのDMFを用いて投入した。15分間の攪拌の後、80.0gのBAPPを150gのDMFを用いて投入し反応させた。30分間の攪拌の後、さらに3.1gのTMEGを44.5gのDMFに溶かした溶液をフラスコ内の溶液の粘度に注意しながら徐々に投入し、その後1時間攪拌しながら放置した。その後、106gのDMFを投入し攪拌することでポリアミド酸溶液を得た。

【0079】得られたポリアミド酸溶液について、固有粘度、数平均分子量、重量平均分子量、分子量分布を測定した。固有粘度（ η ）は、ウベローデ粘度計を用いて25℃±0.1℃で測定した。数平均分子量（ M_n ）、重量平均分子量（ M_w ）、分子量分布（ M_w/M_n ）は、DMF中のポリマーの希溶液につき実施されたGPCにより測定した。固有粘度（ η ）は1.60、数平均分子量（ M_n ）、重量平均分子量（ M_w ）、分子量分布（ M_w/M_n ）はそれぞれ82000、162000、1.98であった。

【0080】次に、このポリアミド酸溶液をベースフィルム（アピカル（登録商標；鐘淵化学工業株式会社製、製品名；アピカル12.5）の片面または両面上に塗布し、100℃で6分間加熱した後、ベースフィルムごと金属支持体に端部を固定した後、150℃、200℃、300℃で各6分間加熱し、ボンディングシートを得た。得られたボンディングシートの接着層面に銅箔を重ね、その上に離型フィルム（耐熱性フィルム）を配設して、260℃、2分間加熱した。続いて、260℃、10kg/cm²で5分間、260℃、10kg/cm²で5分間加熱プレスして片面銅張積層板を得た。得られた片面または両面銅張積層板について、JISC6481に従い、ピール強度（kg/cm）を測定した。その

結果、片面、両面ともに1.5kg/cmを示した。

【0081】（実施例2）実施例1とは別の本発明の耐熱性ボンディングシート用接着剤を得た。まず、系全体を氷水で冷やし、窒素置換をした2000mlの三口のセパラブルフラスコに33.2gの3, 3', 4, 4' ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（以下、BTDAという。）、287gのジメチルホルムアミド（以下、DMFという。）を採り、スターラーを用いて攪拌することにより十分に溶解させた。続いて、43.1gの2, 2' ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン（以下、BAPPという。）を20gのDMFを用いて投入し反応させた。15分間の攪拌の後、76.0gの3, 3', 4, 4' -エチレングリコールジベンゾエートテトラカルボン酸二無水物（以下、TMEG）を150gのDMFを用いて投入した。15分間の攪拌の後、80.0gのBAPPを150gのDMFを用いて投入し反応させた。30分間の攪拌の後、4.1gのTMEGを47.2gのDMFに溶かした溶液をフラスコ内の溶液の粘度に注意しながら徐々に投入し、その後1時間攪拌しながら放置した。その後、106gのDMFを投入し攪拌することでポリアミド酸溶液を得た。得られたポリアミド酸溶液の固有粘度、数平均分子量、重量平均分子量、分子量分布を測定したところ、固有粘度（ η ）は、1.93、 M_n 、 M_w 、 M_w/M_n はそれぞれ、84,000、178,000、2.12であった。さらに得られた片面（両面）銅張積層板のピール強度（kg/cm）を測定した。その結果、片面、両面ともに1.7kg/cmを示した。

【0082】（実施例3）実施例1または2とは別の本発明の耐熱性ボンディングシート用接着剤を得た。まず、系全体を氷水で冷やし、窒素置換をした2000mlの三口のセパラブルフラスコに33.2gの3, 3', 4, 4' ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（以下、BTDAという。）、287gのジメチルホルムアミド（以下、DMFという。）を採り、スターラーを用いて攪拌することにより十分に溶解させた。続いて、43.1gの2, 2' ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン（以下、BAPPという。）を20gのDMFを用いて投入し反応させた。15分間の攪拌の後、76.0gの3, 3', 4, 4' -エチレングリコールジベンゾエートテトラカルボン酸二無水物（以下、TMEG）を150gのDMFを用いて投入した。15分間の攪拌の後、80.0gのBAPPを150gのDMFを用いて投入し反応させた。30分間の攪拌の後、5.0gのTMEGを51.0gのDMFに溶かした溶液をフラスコ内の溶液の粘度に注意しながら徐々に投入し、その後1時間攪拌しながら放置した。その後、106gのDMFを投入し攪拌することでポリアミド酸溶液を得た。得られたポリアミド酸溶液の固有粘度、数平均分子量、重量平均分子量、分子量分布

を測定したところ、固有粘度 (η) は、2.35、 M_n 、 M_w 、 M_w/M_n はそれぞれ、90,000、195,000、2.17であった。さらに得られた片面（両面）銅張積層板のピール強度 (kg/cm) を測定した。その結果、片面、両面ともに1.6 kg/cm を示した。

【0083】（比較例1）比較として、実施例とは異なる接着剤を得た。まず、系全体を氷水で冷やし、窒素置換をした2000mlの三口のセパラブルフラスコに33.2gの3, 3', 4, 4' ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（以下、BTDAという。）、287gのジメチルホルムアミド（以下、DMFという。）を採り、スターラーを用いて攪拌することにより十分に溶解させた。続いて、43.1gの2, 2' ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン（以下、BAPPという。）を20gのDMFを用いて投入し反応させた。15分間の攪拌の後、76.0gの3, 3', 4, 4' -エチレングリコールジベンゾエートテトラカルボン酸二無水物（以下、TMEG）を150gのDMFを用いて投入した。15分間の攪拌の後、80.0gのBAPPを150gのDMFを用いて投入し反応させた。30分間の攪拌の後、2.0gのTMEGを41.3gのDMFに溶かした溶液をフラスコ内の溶液の粘度に注意しながら徐々に投入し、その後1時間攪拌しながら放置した。その後、106gのDMFを投入し攪拌することでポリアミド酸溶液を得た。得られたポリアミド酸溶液の固有粘度、数平均分子量、重量平均分子量、分子量分布を測定したところ、固有粘度 (η) は、0.04、 M_n 、 M_w 、 M_w/M_n はそれぞれ、6,000、7,800、1.30であった。さらに得られた片面（両面）銅張積層板のピール強度 (kg/cm) を測定した。その結果、片面、両面ともに0.2 kg/cm を示した。

	η	M_n	M_w	M_w/M_n	ピール強度
比較例 1	0.04	6,000	7,800	1.30	0.2 (kg/cm)
実施例 1	1.60	82,000	162,000	1.98	1.5
実施例 2	1.93	84,000	178,000	2.12	1.7
実施例 3	2.35	90,000	195,000	2.17	1.6
比較例 2	5.50	95,000	250,000	2.63	0.3

【0087】以上のように、固有粘度が0.05より小さく、ポリアミド酸の平均分子量が小さい場合では、接着性が十分でなく、固有粘度が5.0より大きく、平均分子量が大きい場合では、熔融粘度が高くなり、加熱プレスする時点で均一に接着されず、ピール強度が低い値であった。

【0088】一方、本発明の耐熱性ボンディングシート

* g/cm を示した。

【0084】（比較例2）比較として、実施例とは異なる接着剤を得た。まず、系全体を氷水で冷やし、窒素置換をした2000mlの三口のセパラブルフラスコに33.2gの3, 3', 4, 4' ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（以下、BTDAという。）、287gのジメチルホルムアミド（以下、DMFという。）を採り、スターラーを用いて攪拌することにより十分に溶解させた。続いて、43.1gの2, 2' ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン（以下、BAPPという。）を20gのDMFを用いて投入し反応させた。15分間の攪拌の後、76.0gの3, 3', 4, 4' -エチレングリコールジベンゾエートテトラカルボン酸二無水物（以下、TMEG）を150gのDMFを用いて投入した。15分間の攪拌の後、80.0gのBAPPを150gのDMFを用いて投入し反応させた。30分間の攪拌の後、6.0gのTMEGを54.2gのDMFに溶かした溶液をフラスコ内の溶液の粘度に注意しながら徐々に投入し、その後1時間攪拌しながら放置した。その後、106gのDMFを投入し攪拌することでポリアミド酸溶液を得た。得られたポリアミド酸溶液の固有粘度、数平均分子量、重量平均分子量、分子量分布を測定したところ、固有粘度 (η) は、5.50、 M_n 、 M_w 、 M_w/M_n はそれぞれ、95,000、250,000、2.63であった。さらに得られた片面（両面）銅張積層板のピール強度 (kg/cm) を測定した。その結果、片面、両面ともに0.3 kg/cm を示した。

【0085】以下、実施例および比較例で得られた接着剤の特性とピール強度との関係を表2に示す。

【0086】

【表2】

用接着剤フレキシブル銅張積層板を得る方法を、比較してみた。

（合成例）実施例2と同様にして、すなわち、同じ材料を用いて、同じ条件で、実施例2と同じポリアミド酸溶液を得た。

【0089】（実施例4）次に、合成例で得られたポリアミド酸溶液をベースフィルム（アピカル（登録商標）

鐘淵化学工業株式会社製、製品名：アピカル12.5」の片面または両面上に塗布し、100℃で6分間加熱した後、ベースフィルムごと金属支持体に端部を固定した後、150℃、200℃、300℃で各6分間加熱し、ボンディングシートを得た。得られたボンディングシートの接着層面に銅箔を重ね、その上に離型フィルム（耐熱性フィルム）を配設して、真空成形プレス機を用いて、雰囲気真空状態にした後、260℃、3kg/cm²で10分間、260℃、5kg/cm²で5分間、260℃、30kg/cm²で5分間加熱圧着し、さらに真空状態および圧力を開放しながら温度を下げることで、片面または両面に銅箔を付与したフレキシブル銅張積層板を得た。得られた片面または両面銅張積層板について、JISC6481に従い、ピール強度(kg/cm)を測定した。その結果、片面、両面ともに1.7kg/cmを示した。さらに断面をSEM（走査型電子顕微鏡）にて観察した結果、片面、両面共にクラックやボイドの発生はなかった。

【0090】（実施例5）合成例で得られたポリアミド酸溶液をベースフィルムの片面または両面上に塗布し、100℃で6分間加熱した後、ベースフィルムごと金属支持体に端部を固定した後、150℃、200℃、300℃で各6分間加熱し、ボンディングシートを得た。得られたボンディングシートの接着層面に銅箔を重ね、その上に離型フィルム（耐熱性フィルム）を配設して、真空成形プレス機を用いて、雰囲気真空状態にした後、260℃にて3kg/cm²で10分間、260℃、5kg/cm²で5分間、260℃、30kg/cm²で5分間加熱圧着し、さらに圧力は保持したまま、真空状態を開放しながら温度を下げ、温度が室温に下がった時点で圧力を開放することにより片面または両面に銅箔を付与したフレキシブル銅張積層板を得た。得られた片面または両面銅張積層板について、JISC6481に従い、ピール強度(kg/cm)を測定した。その結果、片面、両面ともに1.8kg/cmを示した。さらに断面をSEM（走査型電子顕微鏡）にて観察した結果、片面、両面共にクラックやボイドの発生はなかった。

【0091】（比較例3）次に合成例で得られたポリアミド酸溶液をベースフィルムの片面または両面上に塗布し、100℃で6分間加熱した後、ベースフィルムごと金属支持体に端部を固定した後、150℃、200℃、300℃で各6分間加熱し、ボンディングシートを得た。得られたボンディングシートの接着層面に銅箔を重ね、その上に離型フィルム（耐熱性フィルム）を配設して、260℃にて2分間加熱した。続いて、260℃にて3kg/cm²で5分間、260℃、10kg/cm²で5分間加熱圧着することで片面または両面に銅箔を付与したフレキシブル銅張積層板を得た。得られた片面または両面銅張積層板について、JISC6481に従い、ピール強度(kg/cm)を測定した。その結果、

片面、両面ともに1.7kg/cmを示した。さらに断面をSEM（走査型電子顕微鏡）にて観察した結果、片面、両面共に接着層に10μm以下のボイドが発生していることがわかった。

【0092】以上の実施例および比較例からわかるように、真空成形プレス機を用いて真空加熱圧着することで、接着層にボイドがなく、高いピール強度を有する耐熱性フレキシブル銅張積層板が得られた。

【0093】実施例4、5および比較例3で得られた銅張積層板のピール強度およびボイドの有無の結果を、以下の表3に示す。

【0094】

【表3】

	ピール強度	ボイド
実施例4	1.7 (kg/cm)	無
実施例5	1.8	無
比較例3	1.7	10μm以下のボイド

【0095】

【発明の効果】本発明に係るボンディングシート用接着剤は、固有粘度0.05～5.0の接着剤である。代表的には、このうち、数平均分子量が60,000～150,000、重量平均分子量が80,000～200,000、分子量分布が1.4～2.5の接着剤である。このような接着剤の代表例は熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸溶液である。このような特性を有するボンディングシート用接着剤は、加工性に優れ、ベースフィルムの片面または両面に容易に流延または塗布し得る。このような特性を有するボンディングシート用接着剤は、加工性に優れ、ベースフィルムの片面または両面に容易に流延または塗布し得る。このような接着剤を、加熱乾燥させて得られるボンディングシートは、耐熱性、接着性に優れ、多層FPCやリジット・フレックス基板材料、COL及びLOCパッケージ、MCM等の新規高密度実装材料用途に好適であり、その他にも幅広い用途に用いられる。

【0096】さらに、本発明のフレキシブル銅張積層板は、ベースフィルムの片面または両面に本発明の耐熱性ボンディングシートの接着剤層を設けた面に銅箔を重ね、真空加熱圧着することで、得られる。得られたフレキシブル銅張積層板は、接着剤層の泡抜け性に優れ、耐熱性、耐ハンダ性、吸湿性、電気特性、接着性などの諸性質に優れ、多層FPCやリジット・フレックス基板材料、COLおよびLOCパッケージ、MCM等の新規高

密度実装材料用途に好適であり、その他用途は特に限定されない。

【0097】

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る2層構造(a)および3層構造(b)の耐熱性ボンディングシートを示した断面拡大説*

* 図である。

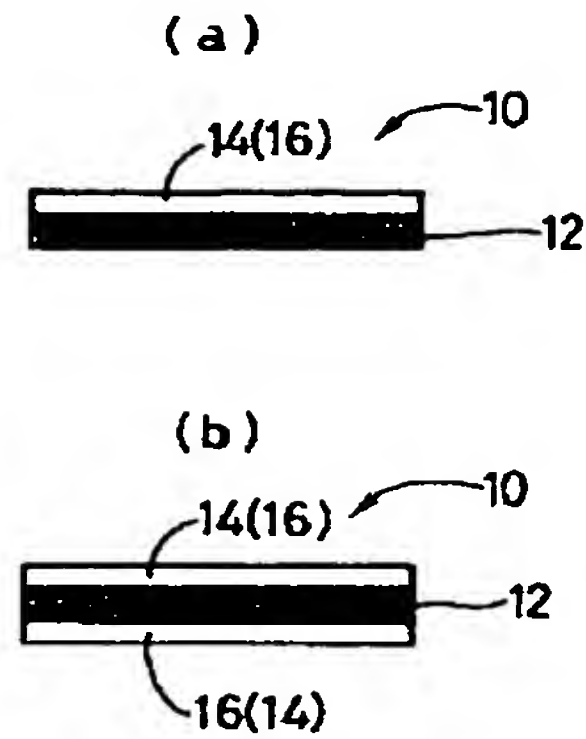
【符号の説明】

10；耐熱性ボンディングシート

12；ベースフィルム

14, 16；接着剤層

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

H 0 5 K 3/38

識別記号

F I

H 0 5 K 3/38

E